第 27 卷　第 1 期
2015年 1 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27　No.1
Jan.　2015

红壤中变电站接地网金属材料的腐蚀行为分析

王磊静[1]　徐 松[2]　朱志平[1]　周 艺[1]　冯 兵[2]
1. 长沙理工大学化学与生物工程学院 长沙 410114;
2.国网湖南省电力公司电力科学研究院 长沙 410007

摘要:采用扫描电镜 (SEM)、能谱 (EDS) 和X 射线衍射 (XRD) 等技术对红壤中变电站接地网服役长达13 a的镀锌扁钢进行了形貌分析和腐蚀产物分析。结果表明,该镀锌扁钢受到严重腐蚀,腐蚀产物主要由FeOOH, Fe_3O_4和Fe_2O_3等组成,腐蚀产物分层的原因是新生成的腐蚀产物沉积在金属/腐蚀产物层界面或腐蚀产物开裂处,同时S和Cl对内层腐蚀产物具有较大的影响。Tafel测试结果表明,在腐蚀电流峰值附近,SO_4^{2-}与Cl^-的百分比为1∶2时,两者对镀锌Q235碳钢在该红壤中的腐蚀性影响具有等效作用。通过室内加速实验模拟镀锌Q235碳钢在该红壤中的腐蚀发现,镀锌Q235碳钢的腐蚀速率呈现先增大后减小的规律,该加速实验在未改变镀锌Q235碳钢腐蚀机理的同时具有较好的加速效果。

关键词:接地网　土壤腐蚀　红壤　机理　特性
中图分类号:TG172.4　　**文献标识码:**A　　**文章编号:**1002-6495(2015)01-0059-05

Corrosion Behavior of Substation Ground Grid in Red Soil

WANG Leijing[1], XU Song[2], ZHU Zhiping[1], ZHOU Yi[1], FENG Bing[2]

1. School of Chemical and Biological Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China;
2. State Grid Hunan Electric Power Corporation Research Institute, Changsha 410007, China

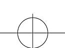
Abstract: Macroscopic analysis and corrosion product analysis of galvanized flat steel which had been in service for 13 a in substation grounding grid were made by scanning electron microscopy (SEM), energy spectrum (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The result shows that galvanized flat steel suffered serious corrosion and corrosion products are mainly composed of FeOOH, Fe_3O_4, Fe_2O_3 and *etc*. The cause of the corrosion product layer is the new production of corrosion products deposition on the metal/corrosion product layer interface or the cracking. At the same time, S and Cl have great influence on the inner corrosion products. Tafel test results show that the percentage of SO_4^{2-} and Cl^- is 1∶2 and they have equivalent effect on the corrosion influence of galvanized Q235 carbon steel near the corrosion current peak. Result of the accelerated corrosion experiment shows that corrosion rate of galvanized Q235 carbon steel in red soil increase first and then decrease，meanwhile，the corrosion mechanism of galvanized Q235 carbon steel in this acceleration that had a good speedup was unchanged.

Key words: grounding grid, soil corrosion, red soil, mechanism, characteristic

1 前言

电力系统接地网的正常安全运行是保证电力设备和人身安全的重要保证[1]。土壤是一个由气、液、固三相物质构成的多介质胶质体。接地网在土壤中主要遭受电化学腐蚀[2]。目前，由于种种原因，国内

定稿日期:2014-02-26
基金项目:国家电网公司总部科技项目 (KG12K16004) 资助
作者简介:王磊静，男，1988年生，硕士生
通讯作者:朱志平，E-mail: zzp8389@163.com，研究方向为电力化学
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.029



变电站常将镀锌钢作为接地网材料，因此有必要对接地镀锌扁钢在土壤中的腐蚀行为进行研究。红壤主要分布在我国南方，目前还没有对镀锌扁钢接地材料在红壤中长期服役后的腐蚀类型及机理的相关研究，对红壤中接地网材料腐蚀特性研究也较少[3,4]。

本文根据现场开挖结果探讨了红壤中镀锌扁钢接地网材料的腐蚀机理，通过电化学和模拟加速实验研究了镀锌Q235碳钢在红壤中的腐蚀行为，为红壤中变电站接地网腐蚀规律、腐蚀防护提供参考借鉴，对红壤中变电站接地网的安全、稳定运行具有重要的指导意义。

2 实验方法

从华东地区5座变电站 (分别记为A站、B站、C站、D站、E站) 开挖获得各变电站服役多年的接地网材料和接地网层土壤样品。其中220 kV的A变电站自投运至今已有13 a服役时间。

将A站土壤置于105 ℃下烘干4 h，粉碎，过筛(20目) 得到电化学实验所用土壤样品。将计算好的蒸馏水喷入土壤样品中并不断搅拌，调节土壤含水率为20%，通过添加NaCl和Na_2SO_4调节土壤中Cl^-的质量分数分别为0.005、0.02、0.1、0.5、1、1.5，SO_4^{2-}质量分数分别为0.01、0.05、0.25、0.5、1、2、5。采用三电极体系，选用40 mm×25 mm×0.4 mm的镀锌Q235试片为工作电极，铂电极为辅助电极，选用Ag/AgCl电极为参比电极。工作电极与对电极平行埋入土壤中。Tafel测试通过普林斯顿P4000电化学工作站完成，扫描速率为5 mV/s。

室内腐蚀加速实验以5座变电站采集到的土壤样品为介质，选用40 mm×13 mm×2 mm的全镀锌标准试片，实验前，试片用丙酮、无水乙醇、去离子水清洗，并用冷风吹干，称重待用。采用土壤腐蚀加速试验箱控制实验温度为60 ℃，控制含水率为各个变电站原有含水率，实验时间为65 d，每数天取出一个试片。

实验结束后，将试片表面的土壤清除干净，采用Quanta200扫描电镜 (SEM) 和INCA6650型能谱仪(EDS) 以及 Bruker D8 Focus 型 X 射线衍射仪(XRD) 对试片以及开挖的接地扁钢腐蚀产物进行分析。对加速腐蚀试片用500 mL HCl+3.5 g六次甲基四胺+500 mL蒸馏水去除镀锌Q235扁钢上的腐蚀产物，水洗、吹干后，在分析天平上称重，精确到0.1 mg，按照下式计算腐蚀速率。

$$v=(m_0-m_1)/At \tag{1}$$

式中，m_0为实验前试片的质量，m_1为实验结束试片清除腐蚀产物后的质量，A为试片表面积，t为腐蚀时间，v为腐蚀速率。

3 实验结果

3.1 现场腐蚀产物分析

图1为A变电站服役13 a接地网镀锌扁钢的腐蚀产物的XRD分析结果。

由图1锈层X射线衍射可以看到，红壤中服役13 a的接地网镀锌扁钢材料锌层已经完全腐蚀，腐蚀产物中铁的不同氧化物为主要腐蚀产物成分，腐蚀产物主要是Fe_3O_4、$Fe_2O_3\cdot H_2O$、FeOOH以及$CaCO_3$，$CaCO_3$主要是黏附在腐蚀产物中的土壤成分。

图2为镀锌扁钢锈层微观形貌图，该接地扁钢腐蚀产物有4层，从外到内依次为图中标出来的a、b、c、d。对4处腐蚀产物进行能谱分析，所对应的能谱图见图3。

从各腐蚀层的能谱分析结果可以看到：a层腐蚀产物以铁的氧化物为主，但夹杂了一些SiO_2之类的土壤成分；紧挨着的b腐蚀层则以铁的氧化物为主，比较干净；c腐蚀层能谱中出现了S；而d腐蚀层不仅出现了S，还出现了Cl。Cl^-是土壤腐蚀性最强的一种阴离子[5,6]，Cl^-能够破坏接地材料的钝态膜，加速接地材料腐蚀的阳极极化过程，并能穿透金属腐蚀层，生成可溶性产物$Fe_2(OH)_3Cl$，从而加速接地材料的腐蚀[7]。c层能谱中S的存在说明了SO_4^{2-}参与了阴极反应，这可能与硫酸还原菌的存在有关[8]，在硫

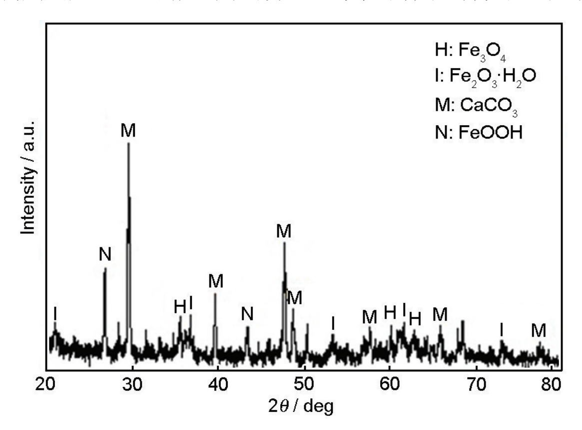


图1 镀锌扁钢锈层的XRD谱

Fig.1 XRD pattern of galvanized flat steel rust layer

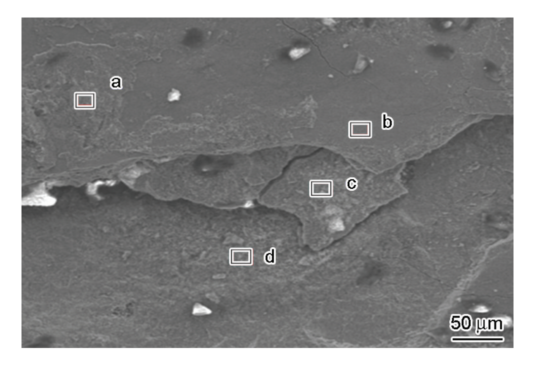


图2 镀锌扁钢锈层微观形貌图表面

Fig.2 Morphology of galvanized flat steel rust layer

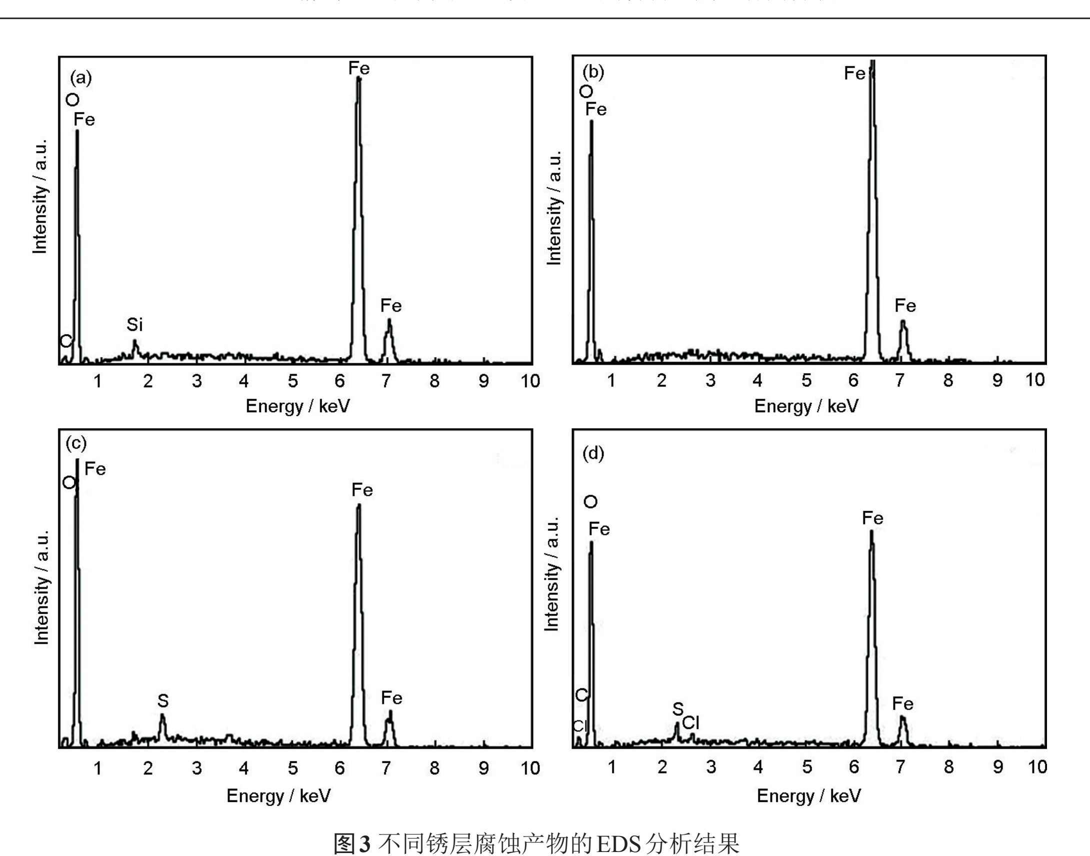


图3 不同锈层腐蚀产物的EDS分析结果

Fig.3 EDS analysis results of corrosion product layers of point a (a), point b (b), point c (c) and point d (d) in Fig.2

酸还原菌的作用下，会发生阴极氢去极化，其过程如下：

阳极：　$Fe-2e \rightarrow Fe^{2+}$　(2)

阴极：　$H^{+}+e \rightarrow H$　(3)

硫酸还原菌参与阴极去极化反应：

$$SO_4^{2-}+8H \xrightarrow{菌} S^{2-}+4H_2O \quad (4)$$

$$S^{2-}+Fe^{2+} \rightarrow FeS \quad (5)$$

$$2OH^{-}+Fe^{2+} \rightarrow Fe(OH)_2 \quad (6)$$

当Fe_3O_4或Fe_2O_3等产物不直接与金属基体相接触时，阴极反应（$O_2+2H_2O+4e=4OH^-$）和阳极反应（$Fe-2e=Fe^{2+}$）发生在腐蚀产物/基体界面上，受土壤中的O_2和pH值影响，新的腐蚀产物可能沉积在金属/腐蚀产物层界面或腐蚀产物开裂处[9]，这是造成接地网材料表面腐蚀产物分层的主要原因。

3.2 室内电化学实验

A站的土壤理化性质测试结果如表1中所示，图4为镀锌Q235在不同浓度Cl^-与SO_4^{2-}下的腐蚀电流曲线图，腐蚀电流随Cl^-与SO_4^{2-}的变化规律基本一致，都是先增大后减小。

随着Cl^-与SO_4^{2-}浓度的增大，土壤的电导率增加导致了金属腐蚀速率增加，该过程为电阻控制过程。但土壤电导率增加有限，当Cl^-与SO_4^{2-}浓度继续增大时，土壤与镀锌Q235界面之间形成的腐蚀产物

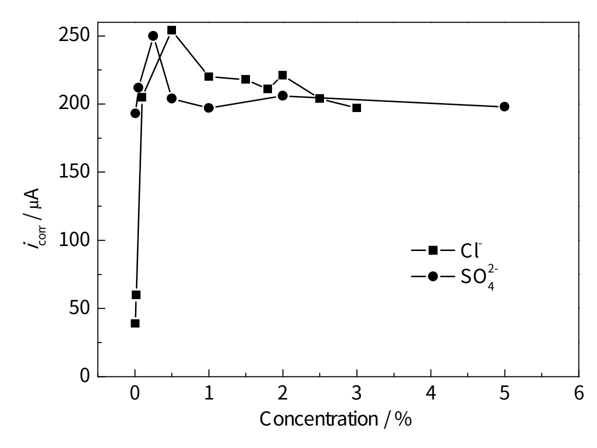


图4 镀锌Q235在不同Cl^-与SO_4^{2-}浓度下的腐蚀电流曲线

Fig.4 Corrosion current curves of galvanized Q235 at different concentrations of Cl^- and SO_4^{2-}

影响了离子的扩散[10]，因此无论是Cl^-还是SO_4^{2-}，镀锌Q235碳钢的腐蚀电流都出现了小幅下降。但是，Cl^-能够吸附在氧化膜上，与氧化膜中的阳离子结合形成可溶性氯化物[11]，酸性的红壤环境更有利于氯化物的溶解，SO_4^{2-}离子则没有这种作用，因而其腐蚀电流下降的比Cl^-更为迅速。

从图4中还可以看到，当SO_4^{2-}含量高于0.01%时，镀锌钢腐蚀电流基本维持在200 μA左右，在SO_4^{2-}含量为0.25%时达到最大值250 μA；当Cl^-含量达到0.5%时，腐蚀电流增加到最大值254 μA；当继

续增大Cl^-含量时，腐蚀电流基本上维持在200 μA左右。在腐蚀电流峰值附近，1份SO_4^{2-}与2份Cl^-对土壤腐蚀性具有基本等效的贡献。

3.3 室内腐蚀加速实验结果

5座变电站接地网层土壤理化性能测定结果如表1所示。

3.3.1 腐蚀速率分析　由图5镀锌Q235在该地区5座变电站土壤中的腐蚀速率图可以看到，随着腐蚀时间的增加，镀锌Q235在5座变电站土壤中的腐蚀速率均呈现先增大后减小最终略有增大并趋于稳定的规律。腐蚀初期以局部腐蚀开始，由于点蚀的增多使得腐蚀速率增加。当镀锌层受腐蚀后露出碳钢基时，碳钢基体与镀锌层就会构成微电池[12]，形成类似于牺牲阳极的阴极保护形式，起到保护碳钢基体的效果，基体的腐蚀速率较小。随着镀锌层的逐渐腐蚀，这种保护效果逐渐变弱，碳钢基体逐渐受到腐蚀，腐蚀速率增大，在红壤介质中，碳钢处于类似于酸性溶液体系的环境，其腐蚀速率较为平缓。

3.3.2 腐蚀产物分析　图6a~e为镀锌Q235在该地区5座变电站土壤中加速腐蚀65 d后的腐蚀形貌图，图7为镀锌Q235在A座变电站土壤中加速腐蚀65 d后腐蚀产物的X射线衍射图。

由图6可知，镀锌Q235试片在5座变电站红壤中均发生了较为严重的腐蚀，部分试片表面黏附有土壤，与现场开挖情况较为一致。图7镀锌Q235在A变电站红壤中的XRD分析结果表明，镀锌Q235碳钢在A座变电站红壤中的腐蚀产物主要是ZnO、

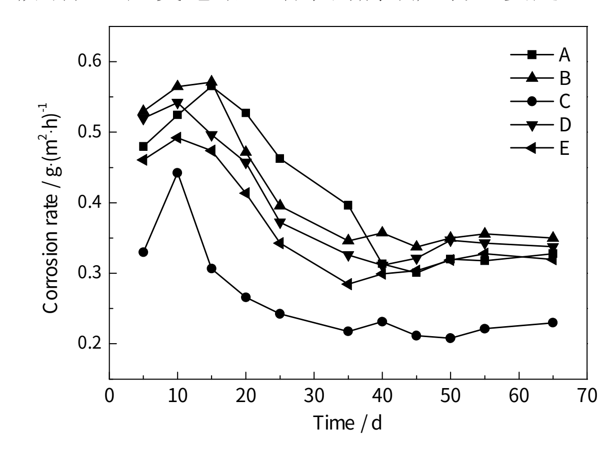


图5 镀锌Q235碳钢在变电站红壤中的腐蚀速率图

Fig.5 Corrosion rates of galvanized Q235 steel in red soils of different substations

表1 各变电站土壤样品理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of substation soils

Station	Resistivity / Ω·m	Cl^- g/kg	pH	pNa	Water content / %	Salt content g/kg	Ca^{2+}+Mg^{2+} mmol/kg	SO_4^{2-} g/kg
A	191	0.007	5.5	4.1	20.2	0.28	0.41	0.043
B	286	0.006	5.6	4.2	18.7	0.15	0.17	0.016
C	247	0.007	5.2	4.0	19.0	0.09	0.30	0.022
D	149	0.005	4.2	4.2	21.8	0.05	0.18	0.035
E	306	0.008	5.9	4.1	14.7	0.19	0.38	0.013

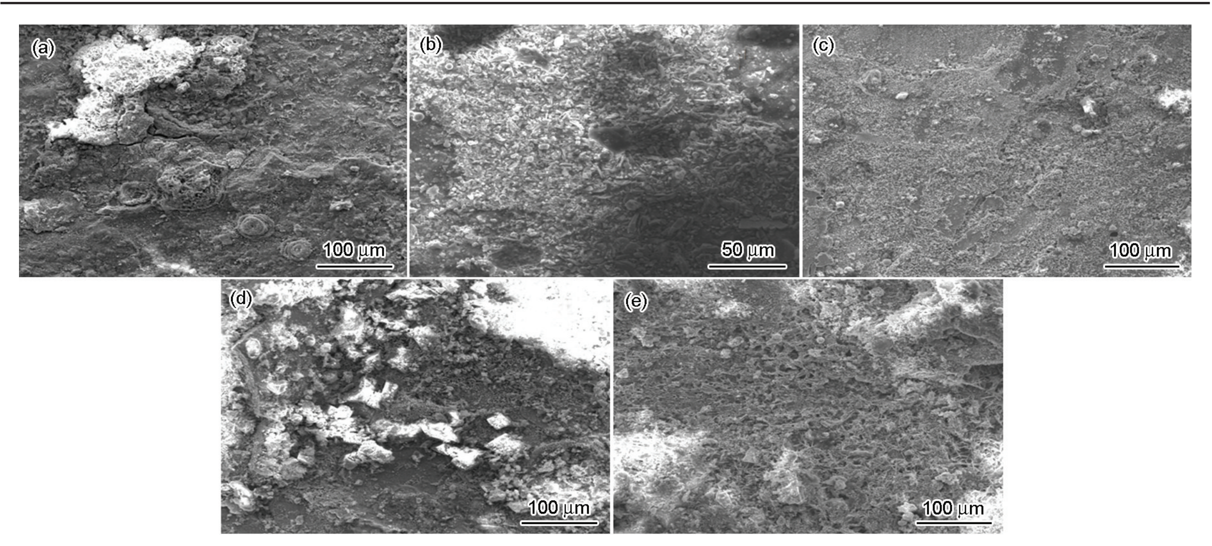
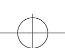


图6 镀锌Q235在红壤中的表面腐蚀SEM像

Fig.6 SEM images of galvanized Q235 in red soils of substation A (a), substation B (b), substation C (c), substation D (d) and substation E (e)



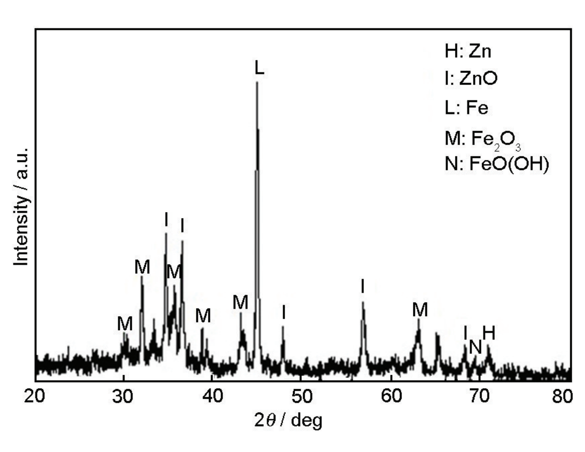


图7 镀锌Q235钢在A变电站红壤中腐蚀65 d后表面产物的XRD谱

Fig.7 XRD pattern of galvanized Q235 steel in red soils of substation A

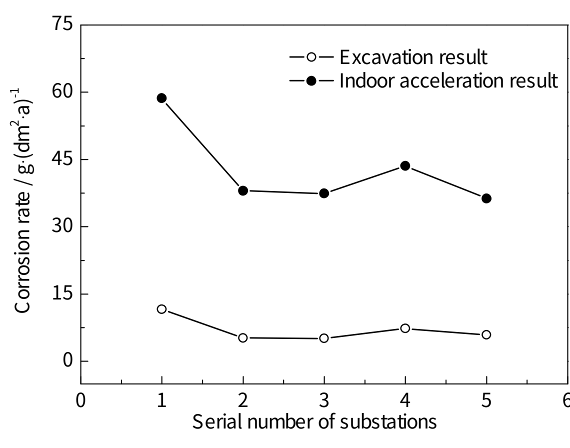


图8 开挖数据与室内加速腐蚀数据图

Fig.8 Corrosion rates of excavation and indoor accelerated experiment

Fe_2O_3、FeOOH。该腐蚀产物中检测到ZnO，而现场开挖接地扁钢腐蚀产物检测不到锌的氧化物，这可能与接地网镀锌扁钢服役时间较久导致镀锌层已经完全腐蚀掉有关。

图8给出了5个站现场开挖腐蚀数据与室内加速腐蚀数据的相关性趋势，其中现场腐蚀速率理论计算得到。

结果表明，室内模拟加速腐蚀实验加速比平均达到6.4，在不改变土壤腐蚀介质情况下，该实验具有较好的加速效果，即65 d的加速腐蚀即可达到现场埋设1 a以上的腐蚀效果。此外，相关性分析发现，二者的相关性系数达到0.88，表明该加速腐蚀实验具有与现场较好的相关性。

4 结论

(1) 该地红壤中变电站接地网镀锌扁钢的土壤腐蚀以均匀腐蚀为主，腐蚀产物主要由FeOOH、Fe_3O_4、Fe_2O_3等组成。

(2) 在腐蚀电流峰值附近，1份SO_4^{2-}与2份Cl^-对镀锌Q235碳钢在红壤中的腐蚀性影响具有等效的贡献。

(3) 室内加速实验表明，随着加速腐蚀时间的增加，镀锌Q235碳钢在红壤中的腐蚀速度先增大后减小。

(4) 通过控温控湿的加速腐蚀效果良好，未改变镀锌Q235碳钢在红壤中的腐蚀机理，且与现场具有较好的相关性，有望成为室内研究土壤腐蚀新的平台。

参考文献

[1] 朱志平, 王磊静, 裴锋等. 因子分析法在变电站土壤腐蚀性评价中的应用 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(2): 147

[2] 朱志平, 马骁, 荆玲等. 变电站土壤腐蚀性评价及接地网金属腐蚀特性分析 [J]. 电磁避雷器, 2009, 4: 18

[3] 廖景娱, 刘钧泉, 孙嘉瑞等. 碳钢在华南酸性土壤中的腐蚀行为研究 [J]. 华南理工大学学报, 2001, 29(4): 70

[4] 陈旭, 杜翠薇, 李晓刚等. 含水率对X70钢在鹰潭酸性土中腐蚀行为的影响 [J]. 石油化工高等学校学报, 2007, 20(1): 55

[5] 银耀德, 张淑泉, 李洪锡等. 碳钢的不均匀性和土壤中阴离子对腐蚀的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(1): 81

[6] 张兰河, 张雪峰, 张万友等. 吉林市船营区土壤中变电站接地网的腐蚀性研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(2): 127

[7] Tan Z H, Zhu Z P, Fu J. Effects of Cl⁻ on corrosion behavior of Q235 galvanized flat steel in the presence of direct stray current in grounding grid [A]. NACE亚太第三届国际会议 [C]. 上海, 2012

[8] 李国华, 孙成, 齐文元等. 含硫酸盐还原菌土壤中阴极保护对Q235钢腐蚀的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(6): 379

[9] Jing F, Feng P, Zhu Z P, et al. Influence of moisture on corrosion behavior of steel ground rods in mildly desertified soil [J]. Anti-Corros. Methods Mater., 2013, 60(3): 148

[10] 聂向晖, 李晓刚, 李云龙等. 碳钢的土壤腐蚀模拟加速实验 [J]. 材料工程, 2012, 1: 59

[11] Contreras A, Hernandez S L, Orozco-Cruz R, et al. Mechanical and environmental effects on stress corrosion cracking of low carbon pipeline steel in a soil solution [J]. Mater. Design, 2012, 35: 281

[12] 谭铮辉, 朱志平, 裴锋等. 直流杂散电流对不同含水率土壤中接地网材料腐蚀特性的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(3): 207

